

# TpBD-3COOH COF 的制备及对废水中罗丹明 B 吸附性能研究

那迪<sup>1,2</sup>, 刘诚<sup>2</sup>, 李杨梅<sup>1</sup>, 刘壹<sup>1</sup>, 包茜<sup>1</sup>, 李文星<sup>1</sup>, 阮琼<sup>2</sup>

(1. 云南民族大学, 云南 昆明 650500; 2. 云南师范大学, 云南 昆明 650500)

**摘要:**研究了以三醛基间苯三酚(Tp)、4,4-二氨基联苯-2,2-二羧酸(DBd)和联苯二胺(BD)为原料,通过溶剂热法制备新型羧基官能化的二维共价有机框架材料 TpBD-3COOH COF,并用于吸附罗丹明 B 染料废水,采用 XRD、FT-IR、SEM 对其形貌进行了表征。结果表明:在 pH=4、TpBD-3COOH COF 用量 8 mg、废水中罗丹明 B 质量浓度 10 mg/L 条件下吸附 60 min,罗丹明 B 去除率可达 95%;5 次重复试验后,TpBD-3COOH COF 对罗丹明 B 的去除率仍可达 70%以上,且吸附过程与准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型相吻合。

**关键词:**TpBD-3COOH;COF;材料;溶剂热法;罗丹明 B;吸附;废水;去除

**中图分类号:**TQ424;O647.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0172-06

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.010

染料废水颜色深、毒性大、生物降解性极低,不仅会对水生生物和微生物的繁殖造成影响,还可能影响人类身体健康<sup>[1]</sup>。罗丹明 B(RhB)是一种人工合成的红色碱性有机染料,由于其色泽丰富鲜艳、着色力度更高、稳定性好等特点被广泛应用于印染造纸、化妆品、皮革加工等行业中;但 RhB 废水因具有色度过高、难催化分解、毒性极强等特点,治理存在一定难度<sup>[2-3]</sup>。目前主要采用膜分离法、吸附处理法、化学氧化法、光催化氧化法及微生物处理法等去除工业废水中的 RhB<sup>[4-6]</sup>。其中,吸附处理法因具有成本低、去除率高、操作简便、无二次污染排放等显著优势,成为工业处理含染料废水最常用的工艺技术方法之一<sup>[5-8]</sup>。

COF 材料是由 C、O、N、P、Si 等轻元素通过强共价键连接的新兴纳米多孔材料,具有质量轻、比表面积大、孔隙多、孔径可调节、环境友好等优点<sup>[9]</sup>。通过改变单体可合成具有不同拓扑结构、不同功能和不同维度的 COF 材料,使其可以有针对性地高效吸附去除工业废水中不同类型的污染

物。近年来,一些具有不同功能和维度的 COF 材料,如 DMTP-TAPB COF<sup>[10]</sup>、COF-TRIPTA<sup>[11]</sup> 被成功合成并用于吸附废水中的有机染料,具有较高的吸附效率及稳定性。TpBD-3COOH 呈六角形单元,作为 TpBD-Am7CD 的中间体被成功合成<sup>[9]</sup>,但尚未见 TpBD-3COOH 应用在任何领域的相关报道。

试验制备了新型羧基官能化的二维共价有机框架材料 TpBD-3COOH COF,并应用于吸附废水中的 RhB,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱检测仪对其形貌进行表征,以期 TpBD-3COOH COF 的应用及染料废水的净化提供可选择的吸附材料。

## 1 试验部分

### 1.1 试验仪器和试剂

扫描电子显微镜(Quanta 200FEG 型,美国 FEI 公司),傅里叶变换红外光谱仪(ALPHA 型,德国布鲁克光谱仪器公司),粉末 X 射线衍射仪(K-Alpha<sup>+</sup> 型,美国赛默飞世尔科技公司)。

收稿日期:2023-12-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21665029);云南省教育厅科学研究基金资助项目(2023J1329)。

第一作者简介:那迪(1996—),男,彝族,硕士,研究实习员,主要研究方向为纳米材料制备及光催化性能。

通信作者简介:阮琼(1964—),女,回族,硕士,教授,主要研究方向为纳米材料制备及仪器分析。E-mail:784056490@qq.com。

罗丹明 B(AR,上海试剂三厂,结构如图 1 所示),盐酸、氢氧化钠、1,3,5-三醛基间苯三酚、联苯二胺(AR,天津化工厂),4,4'-二氨基-[1,1'-联苯]-2,2'-二羧基酸、正丁醇(AR,国药集团化学试剂有限公司),邻二氯苯、丙酮(AR,长春化工有限公司),N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃(AR,上海试剂三厂)。

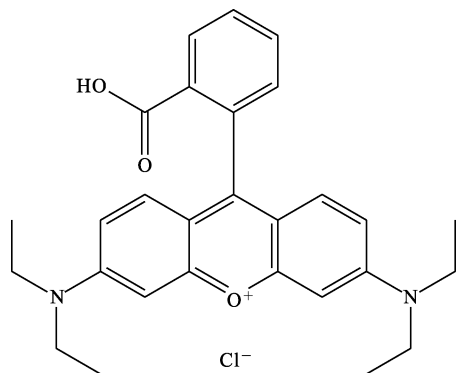


图 1 罗丹明 B 结构

### 1.2 TpBD-3COOH COF 的合成

由 1,3,5-三醛基间苯三酚(Tp)、联苯二胺(BD)和 4,4'-二氨基-[1,1'-联苯]-2,2'-二羧基酸(DBd)通过席夫碱缩合法合成了羧基官能化的

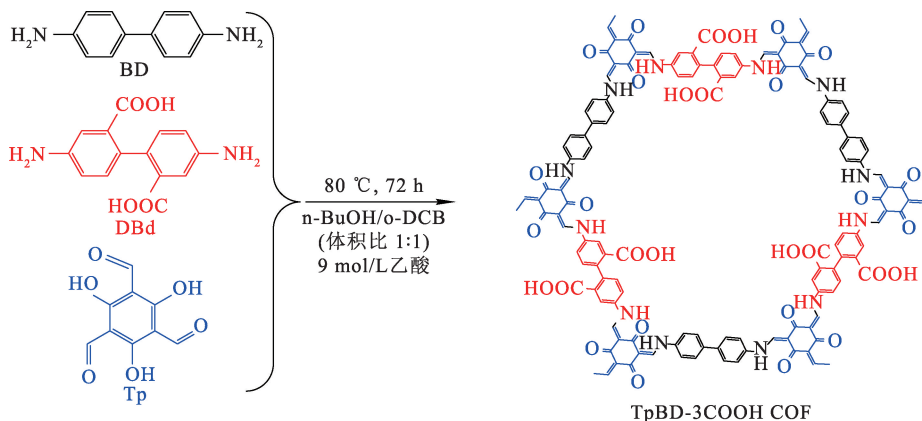


图 2 TpBD-3COOH COF 吸附材料的合成

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 粉末 X 射线衍射(PXRD)分析

粉末 X 射线衍射(PXRD)对合成的 TpBD-

TpBD-3COOH COF<sup>[9]</sup>。具体步骤如下:将 21 mg Tp、13.8 mg BD 和 20.4 mg DBd 分别分散到邻二氯苯(o-DCB)与正丁醇(n-BuOH)体积比为 1:1 的 1 mL 溶液中,置于超声下处理 10 min 后转移到 10 mL Schlenk 管中;然后加入 0.1 mL 9 mol/L 乙酸,将其抽真空并在 80 °C 下反应 72 h,过滤后得到橙色沉淀;再用 N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃和丙酮各 15 mL 洗涤 3 次,通过在四氢呋喃中索氏提取 24 h,进一步纯化 TpBD-3COOH COF;最后在 80 °C 真空下干燥,得橙黄色的固体粉末(见图 2)。

### 1.3 分析方法

在 50 mL 比色管中加入一定量 10 mg/L 现配的 RhB 标准溶液,再加入一定量 TpBD-3COOH COF,搅拌吸附一定时间,经离心后取上清液,在 λ=550 nm 处测定吸光度。计算 RhB 去除率(η)和吸附量(q<sub>e</sub>)<sup>[10]</sup>,公式如下:

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (2)$$

式中:ρ<sub>0</sub>—RhB 初始质量浓度,mg/L;ρ<sub>t</sub>—吸附 t 时间时溶液中 RhB 质量浓度,mg/L;V—溶液体积,L;m—TpBD-3COOH COF 质量,mg。

3COOH COF 的表征结果如图 3 所示。可以看出:TpBD-3COOH COF 的 PXRD 图谱在 6.00°和 13.33°处出现较强的峰,在 7.27°和 11.18°出现 2 个较弱的峰,且没有杂峰出现,表明 TpBD-3COOH COF 合成成功<sup>[9]</sup>。

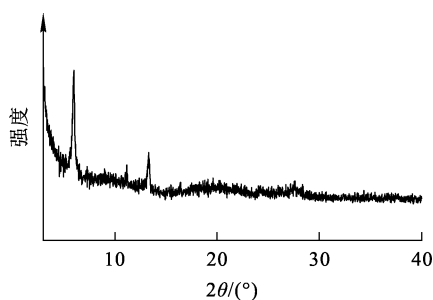


图 3 TpBD-3COOH COF 的粉末 X 射线衍射图谱

### 2.2 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对合成的 TpBD-3COOH COF 的表征结果如图 4 所示。可以看出：在  $1\ 285\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 C—N 伸缩振动峰， $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 C=C 伸缩振动峰，这 2 个峰的出现表明成功形成  $\beta$ -酮烯胺键； $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$  处的峰对应—COOH 的振动，表明合成的材料中含有羧基，与图 3 共同证明 TpBD-3COOH COF 成功合成<sup>[12]</sup>。

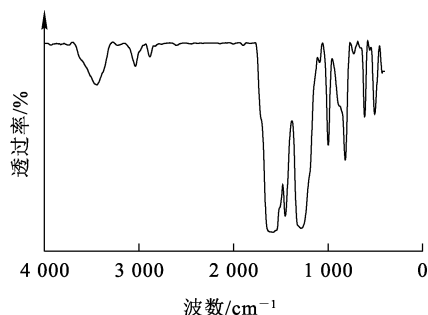


图 4 TpBD-3COOH COF 的 FT-IR 分析结果

### 2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成的 TpBD-3COOH COF 表面的微观形态和结构，结果如图 5 所示。

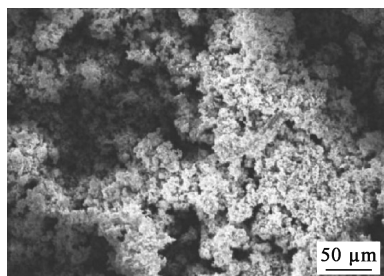


图 5 TpBD-3COOH COF 的 SEM 照片

由图 5 看出：TpBD-3COOH COF 为纳米簇结构，表面较粗糙且有很多孔隙，这些孔隙结构可提供较多的吸附位点。

### 2.4 吸附性能分析

以废水中 RhB 去除率为指标评价 TpBD-3COOH COF 的吸附性能，考察不同因素对 TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附性能的影响。

#### 2.4.1 TpBD-3COOH COF 用量对吸附性能的影响

取 50 mL 废水，在  $\text{pH}=4$ 、废水中 RhB 质量浓度  $10\ \text{mg/L}$  条件下吸附 60 min，考察 TpBD-3COOH COF 用量对吸附性能的影响，试验结果如图 6 所示。

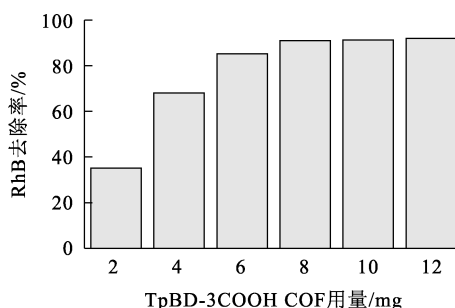


图 6 TpBD-3COOH COF 用量对吸附性能的影响

由图 6 看出，随 TpBD-3COOH COF 投入量增大，RhB 去除率先升高后趋于平稳：TpBD-3COOH COF 投入量由 2 mg 增至 6 mg 时，RhB 去除率快速升高，因为随 TpBD-3COOH COF 投入量增大，比表面和吸附活性位点增加，有利于吸附进行；TpBD-3COOH COF 投入量大于 8 mg 后，RhB 去除率基本保持平稳。所以，确定吸附剂的最佳投入量为 8 mg。

#### 2.4.2 RhB 质量浓度对吸附性能的影响

取 50 mL 废水，在  $\text{pH}=4$ 、TpBD-3COOH COF 用量 8 mg 条件下吸附 60 min，考察废水中 RhB 质量浓度对吸附性能的影响，试验结果如图 7 所示。

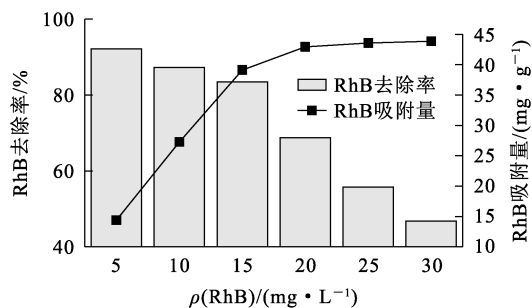


图 7 RhB 质量浓度对吸附性能的影响

由图 7 看出:RhB 去除率随 RhB 初始质量浓度增大而降低,RhB 吸附量则随之升高。RhB 初始质量浓度由 5 mg/L 升至 30 mg/L 时,TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附量由 14.34 mg/L 升至 43.86 mg/L,而去除率却由 91.80% 降至 46.78%。由于 TpBD-3COOH COF 投入量为固定值,其表面的位点数量有限,当 TpBD-3COOH COF 的吸附位点被 RhB 全部占据时,吸附量趋于平稳,溶液中相对过多的 RhB 无法被吸附,所以 TpBD-3COOH COF 对 RhB 的去除率随 RhB 初始质量浓度增大不断降低。

#### 2.4.3 废水 pH 对吸附性能的影响

取 50 mL 废水,在 TpBD-3COOH COF 用量 8 mg、废水中 RhB 质量浓度 10 mg/L 条件下吸附 60 min,考察废水 pH 对吸附性能的影响,试验结果如图 8 所示。

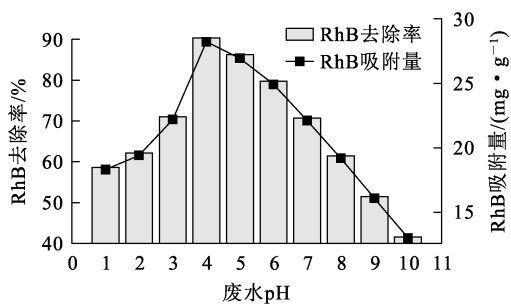


图 8 废水 pH 对吸附性能的影响

由图 8 看出:RhB 去除率随 pH 增大先升高后降低;溶液初始 pH 从 1.0 升至 4.0,RhB 去除率和吸附量都随之升高;溶液 pH 等于 4.0 时,RhB 去除率及吸附量均达最大;溶液初始 pH 升至 10 时,RhB 去除率仅为 41.59%,RhB 吸附量仅为 13.00 mg/g。由此可见,酸性环境下 TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附效果较好。随溶液 pH 改变,TpBD-3COOH COF 所带电荷和 RhB 分子的存在形式也会发生变化。在酸性条件下,RhB 主要的存在形式为季铵阳离子(RBH<sup>+</sup>)<sup>[9]</sup>,TpBD-3COOH COF 上的羧基发生质子化<sup>[12-14]</sup>;但溶液 pH 小于 4.0 时,溶液中有大量 H<sup>+</sup> 存在,会抢占 TpBD-3COOH COF 表面吸附位点,因而 RhB 去除率比溶液 pH 为 4.0 时低。在碱性条件下 RhB 的羧基发生电离,RhB 主要的存在形式为 RB<sup>±</sup> 两性离子,同时 TpBD-3COOH COF 上的羧基也会发

生电离,羧基阴离子和 RB<sup>±</sup> 两性离子发生相互作用会阻碍 RhB 进入 TpBD-3COOH COF 微孔的过程,导致在碱性条件下 TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附效果不佳<sup>[12-14]</sup>。TpBD-3COOH COF 对 RhB 具有良好的吸附效果,归因于 TpBD-3COOH COF 的特殊结构。TpBD-3COOH COF 中含有丰富的苯环结构,能与 RhB 结构中的苯环产生  $\pi$ - $\pi$  相互作用从而实现吸附;TpBD-3COOH COF 结构中还含有丰富的羧基和亚氨基,不仅能与 RhB 之间形成氢键,还能与 RhB 通过静电作用而实现吸附。在分子间多种作用力的协同作用下,使得 TpBD-3COOH COF 对 RhB 具有较好的吸附效果<sup>[15]</sup>。

#### 2.4.4 吸附时间对吸附性能的影响

取 50 mL 废水,在 pH = 4、TpBD-3COOH COF 用量 8 mg、废水中 RhB 质量浓度 10 mg/L 条件下,考察吸附时间对吸附性能的影响,试验结果如图 9 所示。

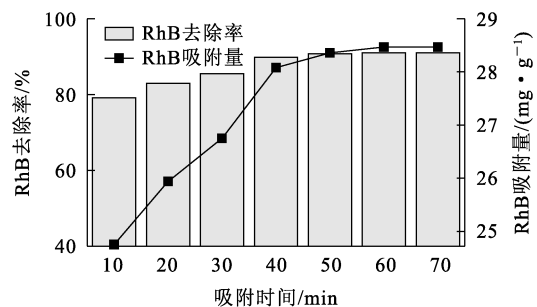


图 9 吸附时间对吸附性能的影响

由图 9 看出:反应时间从 10 min 延长至 60 min,RhB 去除率增大;反应 60 min 时,RhB 去除率为 92.35%,之后趋于稳定。反应开始时,由于 TpBD-3COOH COF 表面有大量的吸附活性位点,RhB 向 TpBD-3COOH COF 表面扩散时能快速占据 TpBD-3COOH COF 表面的吸附活性位点,使得吸附量迅速增加<sup>[15]</sup>;反应进行一段时间后,RhB 占据了一定吸附活性位点,使 TpBD-3COOH COF 表面活性位点减少,吸附速率减慢,吸附 60 min 后,TpBD-3COOH COF 表面的活性位点被覆盖,吸附率和吸附量不再发生变化。

#### 2.5 循环再生试验

再生循环对于吸附剂的回收和再利用非常重要。取 50 mL 废水,在 RhB 质量浓度 10 mg/L、

pH=4、TpBD-3COOH COF 用量为 8 mg 条件下吸附 60 min, 吸附完成后回收吸附剂, 用乙醇及蒸馏水对吸附剂进行洗涤并烘干, 进行循环吸附试验, 结果如图 10 所示。可以看出: 5 次循环试验后, TpBD-3COOH COF 对 RhB 有较好的吸附效果, 去除率仍保持在 70% 以上, 表明 TpBD-3COOH COF 吸附性能稳定且可循环利用性较好。

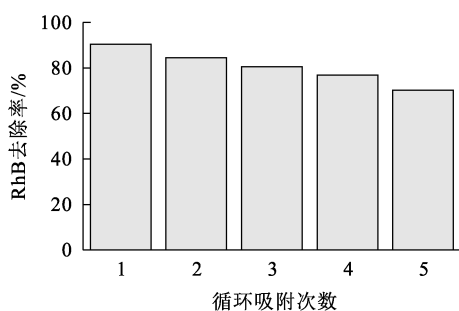


图 10 TpBD-3COOH COF 的循环再生性能

### 2.6 吸附动力学

采用准一级、准二级动力学模型拟合 TpBD-3COOH COF 对 RhB 染料吸附过程中的试验数据, 探究吸附机制<sup>[15-16]</sup>。

准一级动力学认为扩散速率控制吸附过程, 其方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

准二级动力学假设吸附过程是受化学吸附机制控制, 其方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}。 \quad (4)$$

式中:  $t$ —吸附时间, min;  $q_t$ —吸附  $t$  时间时的吸附量, mg/g;  $k_1$ —准一级动力学吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ —准二级动力学吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $q_e$ —平衡吸附量, mg/g。

TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附动力学拟合参数见表 1。可以看出: 经准一级动力学模型拟合后得到方程的  $R^2$  为 0.948 4, 且拟合后得到的平衡吸附量为 7.08 mg/g, 远小于试验值 28.86 mg/g; 经准二级动力学模型拟合后得到的平衡吸附量为 28.49 mg/g, 与试验值较为接近, 且拟合方程的  $R^2$  超过 0.996 1, 可见 TpBD-3COOH COF 吸附 RhB 的过程更符合准二级动力学模型, 即吸附过程以化学吸附为主。

表 1 准一级、准二级动力学拟合参数

$q_e$ , 试验/ (mg · g <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_e$ , 理论/ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_1$ /min	$R^2$	$q_e$ , 理论/ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_2$ /min	$R^2$
28.86	7.08	0.043 2	0.948 4	28.49	0.018 3	0.996 1

### 2.7 等温吸附模型

在 25 °C 下, 采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对 TpBD-3COOH COF 吸附 RhB 的过程进行分析<sup>[16-17]</sup>。

Langmuir 模型为一种单层均相吸附模型, 即吸附结合位点均匀分布, 表达式为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (5)$$

Freundlich 模型为一种多层非均相吸附模型, 即吸附结合位点不是均匀分布, 表达式为:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e。 \quad (6)$$

式中:  $\rho_e$ —吸附平衡时 RhB 质量浓度, mg/L;  $q_e$ —平衡吸附量, mg/g;  $q_m$ —最大吸附量, mg/g;  $k_L$ —Langmuir 吸附常数, L/mg;  $k_F$ —Freundlich 吸附常数,  $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $1/n$ —吸附强度。

TpBD-3COOH COF 对 RhB 的等温吸附拟合参数见表 2。可以看出: TpBD-3COOH COF 对 RhB 的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型, 即该吸附过程更趋近于单分子层吸附。

表 2 Langmuir、Freundlich 等温吸附拟合参数

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_m$ / (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_L$ / (L · mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$1/n$	$k_F$ / (mg <sup>1-1/n</sup> · L <sup>1/n</sup> · g <sup>-1</sup> )	$R^2$
16.84	1.697	0.996 1	0.324 5	30.67	0.975 7

### 3 结论

通过溶剂热法可成功制备新型羧基官能化的二维共价有机框架材料 TpBD-3COOH COF。TpBD-3COOH COF 对 RhB 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 为单分子层化学吸附。在 pH=4 时, 采用 8 mg TpBD-3COOH COF 吸附 10 mg/L RhB 废水 60 min, RhB 去除率可达 95%。5 次重复试验后, TpBD-3COOH COF 对 RhB 的去除率仍可达 70% 以上, 其稳定性良好, 在污水净化领域具有一定推广应用价值。

## 参考文献:

- [1] LIU H C, REN H X, CHEN L G. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34(25): 2278-2285.
- [2] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展 [J]. *功能材料*, 2016, 47(7): 7028-7033.
- [3] XU C Q, WU H H, GU F L. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275(30): 185-192.
- [4] LIANG C J, MA J, CAO Y X, et al. Adsorption of BiOBr microspheres to Rhodamine B and its influence on photocatalytic reaction [J]. *Chemosphere*, 2022, 304. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135320.
- [5] LIU Y, YANG J. Hydrophobic modification of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> xerogel and its adsorption properties to Rhodamine B [J]. *Gels*, 2022, 8(10). DOI: 10.3390/gels8100675.
- [6] SONG Y R, WANG K S, ZHAO F J, et al. Preparation of powdered activated carbon composite material and Its adsorption performance and mechanisms for removing RhB [J]. *Water*, 2022, 14(19). DOI: 10.3390/w14193048.
- [7] 刘礼俊, 王丁, 李中林, 等. 醋酸氧铝的制备及其对刚果红的吸附试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2022, 41(6): 523-529.
- [8] 甘林火, 何潇野, 陈雄. 香蕉皮的干燥及对罗丹明 B 的吸附 [J]. *过程工程学报*, 2014, 14(5): 787-791.
- [9] 孙蕊. 共价有机框架制备及其对苏丹红吸附性能研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [10] 裴秀, 李亚明. 共价有机框架材料的制备及对染料吸附性能的研究 [J]. *无机盐工业*, 2023, 55(1): 106-111.
- [11] 唐淑园. 共价有机骨架材料的合成及其对染料吸附的研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2021.
- [12] ZHUO S Q, WANG H X, LI L Y, et al. Chiral carboxyl-functionalized covalent organic framework for enantioselective adsorption of amino acids [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(26): 31059-31065.
- [13] HOU B, LI Z P, KANF X, et al. Recent advances of covalent organic frameworks for chiral separation [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2022, 38(2): 1-6.
- [14] ZHANG S Y, ZHOU J, LI B. Chiral covalent organic framework packed nanochannel membrane for enantioseparation [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(27): 1-6.
- [15] HOU Y X, ZHANG X M, WANG C M, et al. Novel imine-linked porphyrin covalent organic frameworks with good adsorption removing properties of RhB [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(14): 6145-6151.
- [16] 那迪, 盛云程, 阮琼, 等. Fe(III) 掺杂金属有机骨架 ZIF-67 的合成及对甲基绿吸附性能的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(2): 327-334.
- [17] 封邦. 羧基功能化共价有机骨架材料的制备及其对重金属离子吸附性能的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2022.

## Preparation of TpBD-3COOH COF and the Adsorption of Rhodamine B in Wastewater

NA Di<sup>1,2</sup>, LIU Cheng<sup>2</sup>, LI Yangmei<sup>1</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, BAO Qian<sup>1</sup>, LI Wenxing<sup>1</sup>, RUAN Qiong<sup>2</sup>(1, *Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China*;2, *Yunnan Normal University, Kunming 650500, China*)

**Abstract:** Novel carboxyl-functionalized two-dimensional covalent organic frame materials TpBD-3COOH COF was synthesized by a solvothermal method using triacetaldehyde mesitylphenol (Tp), 4, 4-diaminobiphenyl-2, 2-dicarboxylic acid (DBd), and biphenylenediamine (BD) as raw materials, and used for adsorption of Rhodamine B dye wastewater. TpBD-3COOH COF were characterized by XRD, FT-IR and SEM. The results show that the removal of Rhodamine B can reach 95% after 60 min under the conditions of pH=4, TpBD-3COOH COF addition of 8 mg and Rhodamine B mass concentration of 10 mg/L in the wastewater. After five repetitive experiments, the removal rate of Rhodamine B by TpBD-3COOH COF still reaches more than 70%. The adsorption process is consistent with the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir adsorption isothermal model.

**Key words:** material; solvothermal method; TpBD-3COOH; COF; Rhodamine B; adsorption; wastewater; removal